



19 **BUNDESREPUBLIK**
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 43 11 772 A 1**

51 Int. Cl.⁵:
A 61 L 27/00
A 61 F 2/02
C 25 D 11/26

21 Aktenzeichen: P 43 11 772.4
22 Anmeldetag: 8. 4. 93
43 Offenlegungstag: 14. 10. 93

DE 43 11 772 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31
10.04.92 HU 01220

71 Anmelder:
Távközlési Kutató Intézet, Budapest, HU; Szabó,
György, Dr., Budapest, HU; Juhász, Imre,
Hódmezővásárhely, HU

74 Vertreter:
Beszédes, S., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,
85221 Dachau

72 Erfinder:
Haszmann, Károly, Budapest, HU; Kovács, Lajos,
Budapest, HU; Szabó, György, Prof. Dr., Budapest,
HU; Vargha, Kálmán, Dr., Budapest, HU; Juhász,
Imre, Hódmezővásárhely, HU

54 Verfahren zur Herstellung von gewebefreundlichen Implantaten, einsetzbar für die Knochenchirurgie, aus mindestens 98 Gew.-% Titan enthaltenden Metallen, aus Titan und/oder titanhaltigen Mikrolegierungen sowie ihre Verwendung

57 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von gewebefreundlichen Implantaten, einsetzbar für die Knochenchirurgie, vor allem die Gesichts- beziehungsweise Kieferchirurgie, aus mindestens 98 Gew.-% Titan enthaltenden Metallen, aus Titan und/oder titanhaltigen Mikrolegierungen medizinischer Reinheit, durch nach dem chemischen oder elektrochemischen Ätzen erfolgreiches Aufbringen eines biokompatiblen (gewebefreundlichen) Schutzüberzuges auf die Metalloberfläche mittels anodischer Oxydation und Wärmebehandeln, bei welchem die anodische Oxydation der durch Ätzen vorbereiteten Oberfläche der Implantate in einer nicht mehr als 20 Gew.-% Phosphat enthaltenden wäßrigen Lösung, die gegebenenfalls auch bioaktive Komponenten enthält, mit einer Stromdichte von 2 bis 50 mA/cm² mindestens bis zum Erreichen einer Spannung von mindestens 105 V vorgenommen wird, die auf diese Weise oxydierten Implantate ionenfrei gewaschen werden, dann die Wärmebehandlung bei 120 bis 750°C 5 bis 120 Minuten lang durchgeführt wird und die anodische Oxydation und gegebenenfalls die Wärmebehandlung mit den obigen Phosphatkonzentrations-, Stromdichte- und Temperaturwerten 1mal oder 2mal wiederholt wird/werden.

DE 43 11 772 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gewebefreundlichen Implantaten, einsetzbar für die Knochenchirurgie, vor allem Gesichtsbereichsweise Kieferchirurgie, aus mindestens 98 Gew.-% Titan enthaltenden Metallen, aus Titan und/oder titanhaltigen Mikrolegierungen medizinischer Reinheit durch nach dem, gegebenenfalls nach einem Entfetten durchgeführten, chemischen oder elektrochemischen Ätzen erfolgreiches Aufbringen eines biokompatiblen (gewebefreundlichen) Schutzüberzuges auf die Metalloberfläche und Wärmebehandeln sowie ihre Verwendung.

Nach einem bekannten Verfahren werden Metallimplantate mittels Plasmasprühens mit einem Überzug aus Hydroxyapatit (HA) versehen. Solche Verfahren sind ausführlich im folgenden Schrifttum beschrieben: Lacey, W. R., Hydroxyapatite Coatings, Ann. N. Y. Acad. Sci., 523 [1988], Seiten 72 bis 80; Thomas, K. A. und Mitarbeiter: The Effect of Surface Macrotecture and Hydroxyapatite Coatings on the Mechanical Strength and Histological Profiles of Titanium Implant Materials, J. Biomed. Mater. Res., 21 [1987] (12), Seiten 1395 bis 1414.

Die durch Plasmasprühen aufgetragene Schicht bewirkt eine schnellere Knochenbildung, eine kürzere Rekonvaleszenz und eine festere Bindung zwischen Knochen und Implantat. Nachteilig ist jedoch, daß die Zusammensetzung der aufgetragenen Hydroxyapatit-Schicht von der angewandten Verfahrenstechnik beziehungsweise Technologie abhängt. Ferner ist es nachteilig, daß Gleichmäßigkeit, Maß- und Formhaltigkeit schwer gewährleistet werden können und die Resorption der Schicht nicht beobachtet werden kann. Ergebnisse von Langzeitversuchen (10 bis 20 Jahre) mit diesen Schichten liegen noch nicht vor.

Es ist eine allgemeine Erfahrung, daß das Haften der aufgetragenen Schichten am Implantat nicht ausreichend ist und die freien mehrwertigen Ionen, zum Beispiel Ti^{+4} -Ionen, toxisch sind. Wenn die Hydroxyapatit-Schicht vom Knochen resorbiert wird, kommt es zu einem Kontakt zwischen freiem Metallimplantat und Knochen. Diese nachteiligen Erscheinungen sind von L. Claes und K. Hanselmann in ihrem Artikel "Neue Biowerkstoffe, degradierbare Materialien und bioaktive Oberflächen" (2. Symp. Materialforschung 1991, Seiten 155 bis 180, 26. bis 29. August 1991 in Dresden) ausführlich untersucht worden.

Gemäß der DE-PS 1 943 801 wird das gewebefreundliche Verhalten von Implantaten durch einen dünnen, Interferenzfarben zeigenden Überzug aus Oxyd, Nitrid, Carbide oder Carbonitrid verbessert. Die Anwendung dieses Überzuges beruht auf der empirischen Feststellung, daß der Überzug die nach der Implantation bestehende Entzündungsgefahr verringert. Diese Druckschrift enthält keine ausführliche Beschreibung des Verfahrens und gibt hinsichtlich wesentlicher Materialeigenschaften keine Informationen.

Bekannt sind ferner Verfahren für die anodische Oxydation des Titans für andere als ärztliche Zwecke. Gemäß der DE-PS 2 216 432 wird, zum Beispiel unter Verwendung eines Schwefelsäure/Salzsäure-Elektrolyten, bei einer Spannung von weniger als 46 V, poröses Titanoxid hergestellt.

Gemäß der JP-OS 56-58 990 wird die Färbung von Titan in 12 bis 30 gew.-%iger Schwefelsäure mit einer Spannung von 14 bis 20 V vorgenommen. In der veröffentlichten japanischen Patentanmeldung 56-168 894 wird für den gleichen Zweck ein Gemisch aus Acetamid

und mindestens einer Säure vorgeschlagen. Gemäß der JP-OS 62-161 993 wird die Oxydation des Titans mit einer Wärmebehandlung der anodischen Schicht beendet. Gemäß dem in der JP-OS 63-18 099 beschriebenen Verfahren wird die farbige Oxydschicht durch anodische Oxydation des wärmebehandelten Titans gebildet, während gemäß der veröffentlichten japanischen Patentanmeldung 2-194 195 die Ausbildung der farbigen Oxydschicht durch anodische Oxydation in einem Phosphorsäure/Oxalsäure-Gemisch erfolgt.

Mit diesen auf anodischer Oxydation beziehungsweise deren Kombination mit einer Wärmebehandlung beruhenden Verfahren können Überzüge erzielt werden, die entweder porös sind oder eine Stärke von unter 1000 Å aufweisen, das heißt für medizinische Zwecke nicht geeignet sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von gewebefreundlichen Implantaten, einsetzbar für die Knochenchirurgie, vor allem Gesichtsbereichsweise Kieferchirurgie, aus mindestens 98 Gew.-% Titan enthaltenden Metallen, aus Titan und/oder titanhaltigen Mikrolegierungen, bei welchem durch eine Kombination von elektrochemischen und thermochemischen Reaktionen auf der Oberfläche der Implantate aus 98 Gew.-% Titan enthaltenden Metallen, Titan und/oder titanhaltigen Mikrolegierungen ein korrosionsfester, biokompatibler, mindestens 2000 Å starker, zusammenhängender, gegebenenfalls auch bioaktive Komponenten enthaltender, Überzug mit keramischen Eigenschaften (Oxydkeramikschicht) erzeugt wird, der gut haftet und auch für sich ästhetisch einen angenehmen Eindruck macht, sowie ihre Verwendung zu schaffen.

Das Obige wurde überraschenderweise durch die Erfindung erreicht.

Die Erfindung beruht auf der überraschenden Feststellung, daß die anodische Oxydation von Implantaten auf Titanbasis in Elektrolyten auch bei Spannungen von mehr als 100 V möglich ist, wobei Oxydschichten von amorpher Struktur und einer Stärke von 2000 bis 2500 Å Stärke entstehen. Diese Schichten gehen bei Wärmebehandlung, gegebenenfalls unter Vakuum, in kristallines Titandioxyd (TiO_2) vom Kristalltyp Anatas, Brookit beziehungsweise Rutil enthaltende Schichten über. Das Ausmaß, in dem die einzelnen Kristallphasen entstehen, kann über die Parameter der Wärmebehandlung gesteuert werden. So entsteht aus der Schicht zum Beispiel bei 700°C im Vakuumofen innerhalb 60 Minuten eine transparente, farblose, kristalline Rutilschicht.

Ferner beruht die Erfindung auf der überraschenden Feststellung, daß auf der Oberfläche des Implantates durch eine erneute anodische Oxydation durch die bereits erzeugte kristalline Oxydschicht hindurch durch Wahl der Spannung eine isolierende Titandioxyd-Schutzschicht erzeugt werden kann, deren Farbe durch Wahl der Spannung von veilchenfarben über blau bis goldgelb wählbar ist und deren Eigenschaften, wie keramisches Verhalten und Farbe, sich durch die anschließende Wärmebehandlung nicht mehr ändern.

Schließlich beruht die Erfindung auf der überraschenden Feststellung, daß im Laufe der auf die beschriebene Weise vorgenommenen anodischen Oxydation einige Procente Phosphatanionen (PO_4^{3-}) und Hydrogenphosphatanionen (HPO_4^{2-}) aus dem phosphathaltigen Elektrolyten in die sich auf der Oberfläche des Implantates bildende Oxydschicht eingebaut werden, wodurch die gewebefreundlichen Eigenschaften des Überzuges weiter verbessert werden und die Integration in den

Knochen gefördert wird.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von gewebefreundlichen Implantaten, einsetzbar für die Knochenchirurgie, vor allem die Gesichtsbereichsweise Kieferchirurgie, aus mindestens 98 Gew.-% Titan enthaltenden Metallen, aus Titan und/oder titanhaltigen Mikrolegierungen medizinischer Reinheit durch nach dem, gegebenenfalls nach einem Entfetten durchgeführten, chemischen oder elektrochemischen Ätzen erfolgendes Aufbringen eines biokompatiblen (gewebefreundlichen) Schutzüberzuges auf die Metalloberfläche mittels anodischer Oxydation und Wärmebehandeln, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die anodische Oxydation der durch Ätzen vorbereiteten Oberfläche der Implantate in einer nicht mehr als 20 Gew.-% Phosphat enthaltenden wäßrigen Lösung, die gegebenenfalls auch bioaktive Komponenten enthält, mit einer Stromdichte von 2 bis 50 mA/cm² mindestens bis zum Erreichen einer Spannung von mindestens 105 V vorgenommen wird, die auf diese Weise oxydierten Implantate ionenfrei gewaschen werden, dann die Wärmebehandlung bei 120 bis 750°C 5 bis 120 Minuten lang durchgeführt wird und die anodische Oxydation und gegebenenfalls die Wärmebehandlung mit den obigen Phosphatkonzentrations-, Stromdichte- und Temperaturwerten 1mal oder 2mal wiederholt wird/werden.

Vorteilhaft wird als Phosphat enthaltende wäßrige Lösung eine wäßrige Lösung von 1 oder mehr primären, sekundären und/oder tertiären Orthophosphat(en) und/oder Methylethylphosphat verwendet. Bevorzugt wird/werden als primäre[s] Orthophosphat(e) [ein] Ammonium-, Kalium- und/oder Natriumorthophosphat(e) verwendet.

Besonders bevorzugt wird als Phosphat enthaltende wäßrige Lösung eine 3 bis 7 gew.-%ige, insbesondere 5 gew.-%ige, wäßrige Lösung von Dinatriumhydrogenphosphat verwendet.

Diese ist besonders für die Ausbildung der ersten anodischen Oxydschicht vorteilhaft. Bevorzugt ist auch die Verwendung einer 1 bis 3 gew.-%igen, insbesondere 1,5 gew.-%igen, wäßrigen Lösung von Ammoniumdihydrogenphosphat. Ferner ist die Verwendung einer 1 bis 4 gew.-%igen, insbesondere 2 gew.-%igen, wäßrigen Lösung von Natriumorthophosphat bevorzugt. Weiterhin ist die Verwendung einer 1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 2,5 Gew.-%, Kaliumdihydrogenphosphat und 1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 2,5 Gew.-%, Dinatriumhydrogenphosphat enthaltenden wäßrigen Lösung bevorzugt. Außerdem ist die Verwendung einer 0,5 bis 3 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-%, Natriumorthophosphat und 0,5 bis 3 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-%, Kaliumorthophosphat enthaltenden wäßrigen Lösung bevorzugt.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die anodische Oxydation bei einer Stromdichte von 15 bis 25 mA/cm², insbesondere 18 bis 20 mA/cm², mindestens bis zum Erreichen einer Spannung von 105 bis 125 V, insbesondere 115 bis 120 V, vorgenommen.

Vorzugsweise wird bei der anodischen Oxydation eine Temperatur von 70 bis unter 100°C, insbesondere 85°C, angewandt.

Es ist auch zweckmäßig, für die anodische Oxydation die erreichte Spannung 30 bis 120 Minuten, insbesondere 60 Minuten, zu halten.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Wärmebehandlung des Implantates bei 300 bis 450°C, insbesondere 350 bis 380°C, vorgenommen. Zweckmäßig wird dabei der

Druck an der Luft oder in einer Inertgasatmosphäre unter Atmosphärendruck oder während der Aufheizzeit unter einem Überdruck von 100 bis 200 Pa gehalten.

Nach einer anderen vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Wärmebehandlung des Implantates unter Vakuum bei 680 bis 740°C, insbesondere 710 bis 720°C vorgenommen. Damit kann ein farbloser, durchsichtiger Oxydkeramiküberzug erzielt werden.

Nach einer vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird, im Falle daß die Wärmebehandlung des Implantates nicht unter Vakuum durchgeführt wird, diese 40 bis 60 Minuten lang durchgeführt.

Nach einer anderen vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird, im Falle daß die Wärmebehandlung des Implantates unter Vakuum durchgeführt wird, diese 5 bis 40 Minuten, insbesondere 10 bis 30 Minuten, durchgeführt.

Im gegebenenfalls erfolgenden zweiten und dritten Schritt kann zur Bildung der Oxydschicht als Elektrolyt jeder der im Zusammenhang mit dem ersten Oxydationsschritt genannten Elektrolyte oder ein Gemisch derselben eingesetzt werden. Vorteilhaft wird dieses 1- oder 2malige Wiederholen der anodischen Oxydation mindestens bis zum Erreichen einer Spannung von 35 bis 115 V vorgenommen. Die Oxydationsspannung wird der gewünschten Farbe des Implantatüberzuges entsprechend gewählt: Bei 35 V entsteht ein veilchenfarbener Überzug, bei 50 V ist die Farbe des Überzuges blau, bei 115 V ist sie goldgelb.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Implantate bei der Knochenchirurgie, vor allem Gesichtsbereich- bzw. Kieferchirurgie. Aber auch ihre Verwendung in der allgemeinen Chirurgie ist vorteilhaft. Die erfindungsgemäß hergestellten Implantate können beispielsweise Befestigungselemente, Schrauben oder Zahnwurzeln sein.

Die Hauptvorteile der Erfindung sind zusammengefaßt wie folgt:

- a) Der Oxydkeramiküberzug garantiert die Ausbildung einer festen und dauerhaften Verbindung zwischen Implantat und Knochen, weil der feste Oxydkeramiküberzug verhältnismäßig schnell in den Knochen einwächst (Knochenintegration).
- b) Das Implantat weist nicht nur eine hohe mechanische Festigkeit, sondern auch eine ausgezeichnete Biokompatibilität auf.
- c) In biologischen Medien ist die Oxydkeramikschiicht weniger toxisch als das metallische Titan selbst.
- d) Durch den Oxydkeramiküberzug wird die Korrosionsbeständigkeit des Titans außerordentlich (um mehrere Größenordnungen) erhöht. Dadurch wird das Eindringen von Metallionen, in erster Linie Titan(IV)-Ionen, ferner von aus Legierungselementen freigesetzten Eisen(III)-, Vanadium(V)- und anderen Ionen in den Organismus verhindert.
- e) Der Oxydkeramiküberzug weist für den Fall, daß er eine mechanische Verletzung erleidet, durch die Wirkung der Körperflüssigkeiten sogenannte spontane Selbstheilungseigenschaften auf.
- f) Mit dem Überzug können auch ästhetische Ansprüche befriedigt werden, da durch Änderung der Schichtdicke bzw. der Spannung ohne Verwendung von Farbstoffen Überzüge unterschiedlicher Farbe,

wie goldbraun, veilchenfarben, blau, grünlich oder goldgelb, hergestellt werden können.

g) Die mit dem Oxydkeramiküberzug bedeckten, einen Titankern aufweisenden Implantate behalten ihre vorteilhaften Eigenschaften — auch die Farbbeständigkeit — auch nach mehrfachem Sterilisieren.

h) Die Oxydkeramikschrift ermöglicht Röntgenuntersuchungen sowie die Anfertigung von Computer- und MR-tomographischen Aufnahmen beziehungsweise beeinflußt diese Untersuchungsverfahren nur unmaßgeblich.

i) Klinische Untersuchungen beweisen, daß im Falle der mit einer Oxydkeramikschrift überzogenen Implantate der sogenannte Osteointegrationsprozeß schneller und sicherer abläuft, als dies bei Implantaten ohne Oxydkeramiküberzug der Fall ist.

j) Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Implantate haben gegenüber den nach bekannten Verfahren hergestellten, zum Beispiel den eine durch Plasmasprühen oder durch Isotermpressen aufgebrachte Schutzschicht aufweisenden oder den mit einer Calciumhydroxyapatitschicht (auf der Mohsschen Härteskala Härte 5) versehenen Implantaten den Vorteil, daß die Härte der Oxydkeramikschrift wesentlich größer (nach Mohs 6 bis 6,5) ist. Dadurch ist zum Beispiel die Anfertigung von hochgradigen harten, selbstschneidenden chirurgischen HC-Schrauben oder mit Schraubengewinde versehenen Titanwurzeln möglich.

k) Die Haftung zwischen dem Oxydkeramiküberzug und dem Titankern der erfindungsgemäß hergestellten Implantate ist wesentlich größer als im Falle der bekannten Implantate, was darauf zurückzuführen ist, daß der Oxydkeramiküberzug nicht ein durch einfaches "Auftragen" entstandener Überzug ist, sondern eine auf dem Titankern erzeugte und stabilisierte, kristalline Schutzschicht aus Oxydkeramik.

l) Die Schichtdicke des Oxydkeramiküberzuges ist gleichmäßig und reproduzierbar, wodurch die Maß- und Formhaltigkeit des Implantates gewährleistet sind.

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Herstellung von Zahnwurzelimplantaten mit goldgelbem Oxydkeramiküberzug

Aus einer hinsichtlich der Zusammensetzung und der Eigenschaften der Norm ISO 5832/II (Grade 4) entsprechenden Titanlegierung von annähernd 99%iger Reinheit hergestellte Zahnwurzelimplantate wurden in einer 6 Gew.-% Fluorwasserstoff (HF) und 23 Gew.-% Salpetersäure (HNO_3) enthaltenen wäßrigen Lösung bei 45°C 3 Minuten lang geätzt und dann fluoridfrei gewaschen.

Dann wurden die Implantate in einer 5 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Dinatriumhydrogenphosphat (Na_2HPO_4) bei 85°C und einer konstanten Stromdichte von 20 mA/cm² bis zum Erreichen einer Spannung von 114,5 V anodisch oxydiert. Nachdem diese Spannung erreicht war, wurde die Oxydation bei nunmehr konstanter Spannung noch 60 Minuten lang fortgesetzt.

Anschließend wurden die Implantate gewaschen, getrocknet und unter Atmosphärendruck und bei 350°C 30 Minuten lang wärmebehandelt. Anschließend erfolgte eine zweite anodische Oxydation bei 85°C und einer Stromdichte von 15 mA/cm², bis eine Spannung von 112 V erreicht war. Bei 111,5 bis 112 V wurde die Oxydation noch 60 Minuten lang fortgesetzt. Danach betrug die im Oxydationsbad meßbare, auf die Oberfläche der Werkstücke bezogene Stromdichte einige $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nach dem Waschen und Trocknen wurden die Implantate bei 300°C und 50 bis 100 Pa Überdruck erneut 60 Minuten lang wärmebehandelt.

Beispiel 2

Herstellung von mit einem blauen Oxydkeramiküberzug versehenen Schrauben für die Kieferchirurgie

Als Sicherheitsschrauben verwendbare (und deshalb zur Unterscheidung mit einem blauen Überzug versehene), aus einem der Norm ISO 5832/II entsprechenden, mikrolegierten Titan (etwa 98,8 Gew.-% Titangehalt) gefertigte, selbstschneidende (der Norm ISO 9268:1988 (E) entsprechende) chirurgische Schrauben vom TYP HC wurden in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß die erste Oxydation in einer 10 gew.-%igen Dinatriumhydrogenphosphatlösung vorgenommen wurde. Nach der dem ersten Schritt folgenden Wärmebehandlung wurden die Schrauben in einer 1,5 gew.-%igen Ammoniumdihydrogenphosphatlösung ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) bei 85°C und einer Stromdichte von 15 mA/cm² erneut anodisch oxydiert, aber nur, bis eine Spannung von 50 V erreicht war. Nachdem die Spannung von 49,5 bis 50 V erreicht war, wurden die Schrauben noch 60 Minuten lang bei dieser Spannung oxydiert. Daran schloß sich erneut eine Wärmebehandlung bei 300°C und unter Atmosphärendruck an, die 60 Minuten lang dauerte.

Die Arbeitsgänge des zweiten Schrittes wurden in einem dritten Schritt wiederholt, wobei die Stromdichte jedoch nicht 15 mA/cm², sondern nur 3 mA/cm² betrug.

Beispiel 3

Herstellung von chirurgischen Verbindungsplatten mit einem veilchenfarbenen Oxydkeramiküberzug

Auf in der Kieferchirurgie und der Chirurgie als Befestigungselement verwendbare, aus einer Titanlegierung gemäß der Norm ISO 5832/II hergestellte, mit Bohrungen versehene Verbindungsplatten wurde der Oxydkeramiküberzug in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise aufgetragen, jedoch mit dem Unterschied, daß die Wärmebehandlung im ersten Schritt bei 150°C 110 Minuten lang vorgenommen wurde.

Nach der Wärmebehandlung wurde jedoch im zweiten Schritt die Oxydation der Implantate in einer 2 gew.-%igen wäßrigen Lösung von Natriumorthophosphat (Na_3PO_4) bei 85°C und einer Stromdichte von 20 mA/cm² bis zum Erreichen einer Spannung von 35 V vorgenommen. Bei dieser nunmehr konstant gehaltenen Spannung wurde die Oxydation noch 60 Minuten lang fortgesetzt. Nach dem Waschen und Trocknen wurden die Plattenimplantate unter Atmosphärendruck und bei 150°C noch 110 Minuten lang wärmebehandelt.

Beispiel 4

Herstellung von Implantaten mit einem farblosen, durchsichtigen Oxydkeramiküberzug

Es wurde nach einem der Beispiele 1 bis 3 gearbeitet, es wurden jedoch beide Wärmebehandlungen in einem Vakuumofen unter Vakuum, bei 720°C vorgenommen, wobei im ersten Schritt die Wärmebehandlung 10 Minuten und im zweiten Schritt 30 Minuten durchgeführt wurde. Unter diesen Bedingungen wandelte sich die Schicht fast vollständig in eine kristalline, transparente TiO₂-Schicht vom Kristalltyp Rutil um, deren Härte nach der Mohsschen Skala 6,5 betrug.

Beispiel 5

Herstellung von Implantaten mit einem goldgelben Oxydkeramiküberzug

Es wurde in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise gearbeitet, die erste Oxydation wurde jedoch in einer wäßrigen Lösung, die neben 2,5 Gew.-% Kaliumdihydrogenphosphat (KH₂PO₄) 2,5 Gew.-% Dinatriumhydrogenphosphat (Na₂HPO₄) enthielt, durchgeführt.

Beispiel 6

Herstellung von Implantaten mit veilchenfarbenem Oxydkeramiküberzug

Es wurde in der im Beispiel 3 beschriebenen Weise gearbeitet, jedoch mit dem Unterschied, daß im zweiten Schritt die Oxydation in einer wäßrigen Lösung, die neben 1 Gew.-% Natriumorthophosphat (Na₃PO₄) 1 Gew.-% Kaliumorthophosphat (K₃PO₄) enthielt, durchgeführt wurde.

Beispiel 7

Herstellung von Implantaten mit goldgelbem Oxydkeramiküberzug

Es wurde in der im Beispiel 1 beschriebenen Weise gearbeitet, jedoch die erste Oxydation in einer 20 gew.-%igen wäßrigen Methylethylenphosphatlösung durchgeführt. Der Überzug hatte ausgezeichnete Haftungseigenschaften.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gewebefreundlichen Implantaten, einsetzbar für die Knochenchirurgie, vor allem die Gesichtsbereichsweise Kieferchirurgie, aus mindestens 98 Gew.-% Titan enthaltenden Metallen, aus Titan und/oder titanhaltigen Mikrolegierungen medizinischer Reinheit durch nach dem chemischen oder elektrochemischen Ätzen erfolgreiches Aufbringen eines biokompatiblen (gewebefreundlichen) Schutzüberzuges auf die Metalloberfläche mittels anodischer Oxydation und Wärmebehandeln, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die anodische Oxydation der durch Ätzen vorbereiteten Oberfläche der Implantate in einer nicht mehr als 20 Gew.-% Phosphat enthaltenden wäßrigen Lösung, die gegebenenfalls auch bioaktive Komponenten enthält, mit einer Stromdichte von 2 bis 50 mA/cm² mindestens bis zum

Erreichen einer Spannung von mindestens 105 V vornimmt, die auf diese leise oxydierten Implantate ionenfrei wäscht, dann die Wärmebehandlung bei 120 bis 750°C 5 bis 120 Minuten lang durchführt und die anodische Oxydation und gegebenenfalls die Wärmebehandlung mit den obigen Phosphatkonzentrations-, Stromdichte- und Temperaturwerten 1mal oder 2mal wiederholt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Phosphat enthaltende wäßrige Lösung eine wäßrige Lösung von 1 oder mehr primären, sekundären und/oder tertiären Orthophosphat(en) und/oder Methylethylphosphat verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als primäre(s) Orthophosphat(e) [ein] Ammonium-, Kalium- und/oder Natriumorthophosphat(e) verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Phosphat enthaltende wäßrige Lösung eine 3 bis 7 gew.-%ige, insbesondere 5 gew.-%ige, wäßrige Lösung von Dinatriumhydrogenphosphat verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die anodische Oxydation bei einer Stromdichte von 15 bis 25 mA/cm², insbesondere 18 bis 20 mA/cm², mindestens bis zum Erreichen einer Spannung von 105 bis 125 V, insbesondere 115 bis 120 V, vornimmt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der anodischen Oxydation eine Temperatur von 70 bis unter 100°C anwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man für die anodische Oxydation die erreichte Spannung 30 bis 120 Minuten hält.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wärmebehandlung des Implantates bei 300 bis 450°C, insbesondere 350 bis 380°C, vornimmt.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wärmebehandlung des Implantates unter Vakuum bei 680 bis 740°C, insbesondere 710 bis 720°C, vornimmt.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wärmebehandlung des Implantates 40 bis 60 Minuten lang durchführt.

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wärmebehandlung des Implantates 5 bis 40 Minuten durchführt.

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das 1- oder 2malige Wiederholen der anodischen Oxydation mindestens bis zum Erreichen einer Spannung von 35 bis 115 V vornimmt.

13. Verwendung der gemäß dem Verfahren nach Anspruch 1 bis 12 erhaltenen Implantate bei der Knochenchirurgie, vor allem Gesichtsbereichsweise Kieferchirurgie.

- Leerseite -